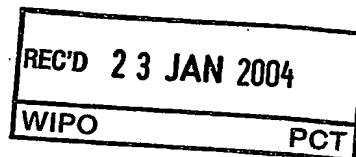


PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen



PCT/SE03/2066

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Birgit Nyberg-Svenson, Mölndal SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0203890-9
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-12-30
Date of filing

Stockholm, 2004-01-07

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Gunilla Larsson

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Förlärande och ytbehandlingsmedel för att förhindra påväxt på ytor under vatten.

TEKNISKT OMRÅDE

Föreliggande uppfinning hänför sig till ett förfarande av det slag som anges i patentkravets 1 ingress. Uppfinningen hänför sig också till ett ytbehandlingsmedel av det slag som anges i kravets 8 ingress.

BAKGRUND TILL UPPFINNINGEN

Marin påväxt eller biofouling, utgör ett betydande problem för sjöfarten. Ett obehandlat fartygsskrov far i de flesta farvatten en påväxt av växter och djur, vilket i hög grad ökar friktionen och därmed bränsleförbrukningen. Särskilt störande kan detta vara på propellrar och propelleraxlar. Även i samband med olje- och gasutvinning finns problem med marin påväxt.

Med termen "fartygsskrov" avses i föreliggande sammanhang inte bara skrov till fartyg för nyttotrafik utan även skrov till små båtar för privat användning samt propellrar och propelleraxlar.

För att förhindra biofouling används i dag färger som innehåller giftiga metallföreningar av tenn eller koppar. Det är ingen önskvärd lösning och flera länder har eller ämnar upprätta förbud mot dem. Därför har forskningen intensifierats för att ta fram alternativ som är skonsamma mot miljön.

Erfarenheten har dock visat att inga ogiftiga förfaranden har varit funktionella. Med termen en funktionell avses i föreliggande sammanhang att en mot biofouling behandlad yta inte får någon påväxt av växter och djur. Det ligger i problemets natur att endast substanser som är giftiga för dessa påväxande organismer kan hindra dem från att sätta sig fast. Om inte de reaktioner slås ut som ligger till grund för bindningen till ytorna, kan inte etableringen motverkas. I US 4 783,457 A (Nathanson) beskrivs hur clonidin och liknande substanser kan utnyttjas som pesticider på nyttoväxter. De binder till en octopamin receptor som ryggradsdjur saknar vilket tolkas som att de verkar specifikt mot ohyra. Det uppges att ämnena aktiverar adenylatcyclas (cAMP bildas) och proteinkinaser och påverkar nervfunktioner genom att störa eller blockera signalöverföringen till effektorceller. Detta betyder att de verkar inaktiverande på energigenereringen, vilket i sin tur, så småningom, leder till organismernas död. Inaktiveringen av energigenereringen beskrivs närmare i

1 Nyberg-Swenson, B E. The selenium link: the missing link in our understanding of biochemical trigger reactions? Med. Hypothesis 1999, Vol.52, No.2, pages 125-131;

2 Nyberg-Swenson B E, "Is molecular oxygen, O₂, the reactive radical behind oxidations of (auto)oxidable agents to which the bases of DNA belong?" Med. Hypothesis 2002, Vol. 58, No.3, pages 203-212;

3 Nyberg-Swenson B E, Are acetylcholine-induced acetylgroups driving fuel cells in the systems of transducin, τ and G proteins? Med. Hypothesis 2002, Vol. 58, No.5, pages 388-394.

I WO 00/42851 (=SE 513 474 C2, Elwing, H och Mårtensson, L) föreslås användning av medetomidin eller en strukturell eller biologisk analog därav, t ex clonidin (kateminer) för att förhindra påväxt av kräftdjur, särskilt havstulpaner. Kateminerna intar sannolikt ett annat ämnes plats vid transporten av elektroner till syre men utan detta ämnes förmåga att leda elektroner vilket förhindrar energibildningen. Kateminer innehåller en imidazolring och kan tänkas binda till samma receptorer som elektronledande ämnen med samma ring (adenin, guanin, (hypo)xantin etc). Det är flera typer av receptorer som aktiverar adenylatcyclas och proteinkinaser och tidigare försök med kateminer har visat en gifteffekt hos havsborstmaskar och fiskar. Om så är, är kateminerna giftiga för alla syreberoende organismer.

I WO 00/42851 anges att "cypridlarverna (som bildar havstulpaner) oväntat reagerar på kateminerna som normalt är aktiva hos ryggradsdjur". Då det är oundvikligt att båtbottnfärgernas substans sprids i haven så småningom, och precis som PCB, DDT med flera ämnen anrikas hos organismer, framstår inte kateminer som ett lovligt alternativ till andra prövade substanser. Kateminer är stabila substanser. Om de snabbt skulle oxideras, förlorar de sin toxiska egenskap, men därmed även sin funktionalitet.

UPPENBARANDE AV UPPFINNINGEN

20 Ändamålet med föreliggande uppfinning är att åstadkomma ett förfarande och ett ytbehandlingsmedel som är höggradigt effektiva mot marin påväxt men trots detta är miljövänliga. Detta uppnås genom att förfarandet respektive ytbehandlingsmedlet av det inledningsvis nämnda slaget utformas med de särdrag som anges i kravens 1 respektive 7 kännetecknande delar.

Genom att enligt uppfinningen använda ämnen som är giftiga i högre doser men som i lägre doser omvandlas till för en organism nödvändiga substanser motverkas påväxt utan att miljön påverkas skadligt. En etablering av kräftdjur och andra organismer på fasta ytor förhindras samtidigt som havsmiljön tillförs nyttiga ämnen för syreberoende organismer. Uppfinningen innefattar användningen av minst en substans som är giftig vid exposition i högre doser men essentiell i lägre doser då organismer kan omvandla den till en viktig nödvändig molekyl för generering av energi. Innebörden av detta är att en giftig substans som omfattas av föreliggande uppfinning förhindrar biofouling men är inte giftig mot havets organismer när den läcker ut. Problemet med att hitta ett ytbehandlingsmedel som är höggradigt effektivt mot marin påväxt men trots detta är miljövänligt löses på motsvarande sätt genom att det inledningsvis nämnda ytbehandlingsmedlet för förhindrande av biofouling innefattar de särdrag som anges i kravets 7 kännetecknande del.

35 Företrädesvis uppnås ett förfarande och ett ytbehandlingsmedel som är höggradigt effektivt mot marin påväxt men trots detta är miljövänliga genom att förfarandet respektive ytbehand-

lingsmedlet av det inledningsvis nämnda slaget utformas med de särdrag som anges i kravens 2 respektive 8 kännetecknande delar.

Det är lämpligt att förfarandet respektive ytbehandlingsmedlet av det inledningsvis nämnda slaget utformas med de särdrag som anges i kravens 3-6 respektive 9-11 kännetecknande delar.

BESKRIVNING AV DE FÖREDRAGNA UTFÖRINGSFORMERNA

Eröbleringen av kräftdjur och andra organismer på båtkölar utgör ett allvarligt problem för sjöfarten i många länder. Hittills har endast giftiga substanser i färger eller andra ytbehandlingsmedel visat sig kunna förhindra biofouling. Men dessa ämnen är lika giftiga mot havets organismer när de läcker ut. De bryts inte ned utan ansamlas i haven. Därför är det mycket angeläget att hitta alternativ som är skonsamma mot miljön.

Uppfinningen innefattar användningen av de substanser som anges i kravens 1-3 respektive 7-9 kännetecknande delar. I sökandet bland ämnen som är giftiga vid exposition i högre doser men essentiella i lägre doser då organismer kan omvandla dem till viktiga nödvändiga molekyler för generering av energi, framstår nikotin och selen i atomär form, $Se(0)$, som mycket lovvärda. Utspädda lösningar av nikotin har tidigare använts som pesticid men blivit förbjudna på grund av sin höga giftighet. Då de ofta hanterades av personer som inte var tillräckligt medvetna om hur farligt ämnet är, inträffade (döds)olyckor bland både barn och vuxna.

Men nikotinamid, efter bildning av nikotinamiddinukleotid (NAD^+) är ett oerhört viktigt ämne i samband med den transport av väte (elektroner och protoner) till syre som är villkoret för cellernas energibildning och därmed livets existens. Nikotin omvandlas till nikotinamid av organismer och binder till samma receptorer som acetylcholin (3. Nyberg-Swenson B. E., Are acetylcholine-induced ..., *loco cit.*). Dessa ämnens reaktioner styr aktiviteten mellan muskel- och nervceller eller mellan nervceller. Vid en för hög eller snabb nikotintillförsel, som kan leda till en organisms död, hinner sannolikt inte nikotinet omvandlas till nikotinamid utan binder direkt till receptorena. Men nikotin saknar den viktiga förmågan att transportera laddningar. Den resulterande inaktiviteten, bristen på energi, är förödande för en organism. NAD^+ kan också främja jämningsprocesser som visserligen ger energi men inte tillräckligt för att upprätthålla livet hos en högre stående organism.

Jämningsprocesser kan också gynnas när transporten av elektroner till syre är störd eller otillräcklig. Ett exempel på detta är bildningen av mjölksyra i samband med en hård fysisk ansträngning. Men samtidigt ökar mängden $NADH$. Vätet och en elektron i denna utnyttjas senare när den normala transporten av väte och elektroner till syre kommit igång ordentligt igen. En viktig länk bland många i kedjan av väte-transportörer är selenlänken. Den innehåller två selenpartiklar med olika valens ($-II$ och 0) varav den första selenpartikeln ersatt svavel i cystein bundet till ett

- protein (I. Nyberg-Swenson, B. E., The selenium link, ... *loco cit.*). Ända tills 1952 när selen visade sig vara ett essentiellt ämne för djur och kunde förhindra muskeldystrofi, betraktades ämnet enbart som ett gift. Om $\text{Se}(0)$ eller ett selenat (selenit, selenat etc) tillförs en organism i höga doser leder detta till en utsöndring av $\text{Se}(0)$ tillsammans med den andra Se-formen (I. Nyberg-Swenson, B. E., The selenium link, ... *loco cit.*). Halten $\text{Se}(-II)$ kan bli så låg att organismen tar skada eller till och med dör. Därför klassificeras $\text{Se}(0)$ och Se-salter som starka gifter.

Genom att både nikotinamid och Se-länken är nödvändiga substanser vid transporten av väte (eller elektroner och protoner) i samma kedja, ger en för hög tillförsel av nikotin och $\text{Se}(0)$ eller ett selenat, synergistiska gifteffekter.

- 10 Utvecklingen av många organismer sker i mycket stor utsträckning till fasta ytor. Organismerna utnyttjar substanser i fastmaterialet som är nödvändiga för deras utveckling. Utan kemiska reaktioner och bindningar med dessa substanser, skulle organismerna varken kunna sitta fast eller leva på ytor. Detta har man funnit för bakterier som utvecklas i anslutning till mineraler (FEDERSEN, K., "Diversity and activity of microorganisms in deep igneous rock aquifers of the Fennoscandian shield", In: Subsurface Microgeobiology and Biogeochemistry. Edited by Fredrickson J. K. and Fletcher M., 2001, ISBN 0-471-31577-X) och högre organismer som t ex livstulpaner är säkert inget undantag. Ingen organism kan därför använda ett underlag för sin utveckling som medför en exposition för höga doser av gifter som t ex nikotin och/eller $\text{Se}(0)$. Praktiskt uppnås ett sådant underlag genom användning av ett ytbehandlingsmedel enligt krav 7 och lämpligen med något av de särdrag som anges i kravens 10 och 11 kännetecknande delar.

- Med minst endera av nikotin och $\text{Se}(0)$ eller substanser som kan omvandlas till dessa ämnen (nikotin, myoamin, anabasin, selenit, selenat etc) i ytbehandlingsmedel (t ex båtbottnfärger) som skall skydda mot påväxt på ytor i en marin miljö, motverkas en påväxt tack vare ämnens giftverkan. Det är otänkbart att en organism kan undvika ämnena om de ingår i ytbehandlingsmedel (färger) på behandlade (målade) ytor, t ex båtkölar, som de försöker fästa vid, eftersom ämnena kan binda till receptorer hos organismen. Det är därför som det kan räcka med en nikotinfläck på ett klädesplagg för att bäraren skall ta skada.

- Med de påväxthindrande medlen anlagrade till en polymer, som ingår i färgerna eller andra ytbehandlingsmedel för marina ytor, förhindras att de läcker ut till omgivningen för snabbt. Men ett leakage är oundvikligt. Halten av substanserna i havet blir dock genom den tillkommande utspädningseffekten mycket låg. Vid så låga doser som det blir fråga om har nikotin och selen enbart positiva effekter. Riskén är obefintlig för att någon organism i havet skall exponeras för toxiska doser på annat sätt än genom kontakt med de behandlade ytor på vilka man vill undvika dem. I stället fungerar ämnena som miljöskydd då de främjar utvecklingen av organismer.

Färger som lämpar sig för inblandning av de påväxthindrande medlen kan utgöras av helt konventionella standardfärger, exempelvis akrylatbaserade färger, varvid polymeren utgörs av polyakrylat.

Jämfört med alla existerande eller föreslagna substanser är nikotin och Se(0) inte bara 5 ogiftiga utan också värdefulla substanser för alla syreberoende organismer i den halt som de kan komma att uppträda i haven i samband med ett utnyttjande för att undvika påväxt i marina miljöer.

Selenet har en oerhört viktig betydelse och är mycket sårbart på grund av att endast en 10 mycket liten mängd erfordras för en god funktion. Men många av Jordens selen tillgångar är idag inaktiverade genom ämnets starka bindning till flera metaller (Hg, Cd, Pb, etc), DDT, PCB, freoner och andra halogenorganiska föreningar – den enda orsaken till ämnens giftighet (2. Nyberg-Swenson B. E., "Is molecular oxygen..., loco cit.). I Finland har man med gott resultat tillsatt selenit till jorden över stora områden. Haven skulle säkert må bra av samma åtgärd, vilket kan ske via bottenfärger. Den positiva miljöeffekten blir tvåfaldig.

15 En vidareutveckling av innovationen underlättas genom kunskapen om hur de omnämnda substanserna reagerar hos organismer, något som man inte känner till för andra utnyttjade ämnen.

Nikotin och Se(0) är stabila substanser väl lämpade för inkorporering i polymerfärg avsedd för bestrykning av marina konstruktioner.

20 Som ett komplement kan de ifrågakommande substanserna anbringas utanpå eller inuti rör och andra marina konstruktioner genom (högtrycks)spolning, även om det är oundvikligt att sprutvätska sprids i omgivningen. Detta medför ingen olägenhet ur miljösynpunkt om bara skyddsåtgärder vidtas mot exponeringsrisker för inblandade individer.

Patentkrav

- 1 Förfärande för att förhindra marina organismer, såsom t ex kräftdjur eller musslor att etablera (settle) på en fast yta genom att man på nämnda yta påför minst en påväxt förhindrande aktiv substans, kännetecknat av att man som nämnda minst en aktiva substans väljer en som har en giftverkan i högre doser, men vilken substans omvandlas till en för nämnda organism nödvändig substans som är funktionell i lägre doser.
- 2 Förfärande enligt krav 1, kännetecknat av att man för att hindra påväxt av en syreberoende organism väljer som nämnda minst en substans en som dels bromsar transport av väte (elektroner och protoner) till syre, vilket är ett villkor för nerv- och muskelcellers energibildning och därmed deras aktivitet, vilken är ett villkor för en etablering, och dels utnyttjas efter omvandling av den syreberoende organismen.
- 3 Förfärande enligt krav 2, kännetecknat av att man som nämnda minst en vätetransportbromsande substans väljer åtminstone den ena av nikotin och selen i atomär form, Se(0), eller substanser som kan omvandlas till dem (nornikotin eller andra nikotinderivat, myoamin, anabasin, selenit, selenat etc).
- 4 Förfärande enligt något av kraven 1-3, varvid nämnda fasta yta är en marin konstruktion.
- 5 Förfärande enligt krav 4, varvid nämnda fasta yta är ett fartygsskrov.
- 6 Förfärande enligt krav 4, varvid nämnda fasta yta är en rörledning i havsvatten.
- 7 Ytbehandlingsmedel för påföring på en fast yta för förhindrande av etablering av marina organismer, såsom t ex kräftdjur (havstulpaner) eller musslor på ytan, vilket ytbehandlingsmedel innefattar en blandning av minst en aktiv substans som förhindrar påväxt och en bärare för den aktiva substansen, kännetecknat av att som nämnda minst en aktiva substans valts en som har en giftverkan i högre doser, men vilken substans omvandlas till en för nämnda organism nödvändig substans som är funktionell i lägre doser.
- 8 Ytbehandlingsmedel enligt krav 7, kännetecknat av att som nämnda minst en substans valts en som dels bromsar transport av väte (elektroner och protoner) till syre, vilket är ett villkor för nerv- och muskelcellers energibildning och därmed deras aktivitet, vilken är ett villkor för en etablering, och dels utnyttjas efter omvandling av den syreberoende organismen.
- 9 Ytbehandlingsmedel enligt krav 8, kännetecknat av att som nämnda minst en vätetransportbromsande substans valts åtminstone den ena av nikotin och selen i atomär form, Se(0), eller

substanser som kan omvandlas till dem (normikotin eller andra nikotinderivat, myoamin, anabasin, selenit, selenat etc).

- 1). Ytbelämningsmedel enligt något av kraven 7-9, kännetecknat av att bäraren är en polymer, som förhindrar den aktiva substansen att snabbt läcka ut.
- 5 11. Ytbelämningsmedel enligt krav 10, kännetecknat av att polymeren är en färg för målning av ytor som exponeras för marin påväxt, t ex fartygsskrov och rörledningar i havsvatten.

Sammandrag:

- Et: miljövänligt förfarande för att förhindra påväxt på ytor under vatten genom användning av nikotin och selen i form av Se(0) , eller en sådan substans som kan omvandlas till dem. Båda ämnena är nödvändiga för syreberoende organismer och utnyttjas efter omvandling men har en negativ effekt i högre doser. Genom att tillföra ämnena till en färg eller annat ytbehandlingsmedel som marina ytor behandlas med, exponeras de organismer som försöker etablera sig på ytorna för så höga doser att reaktioner som ligger till grund för fastsättningen störs. Därmed förhindras organismerna: bindning till ytorna. När ämnena läcker ut i haven fungerar de som miljöskydd då de främjar utvecklingen av organismer.